

AN 1992:409391 CAPLUS
 DN 117:9391
 ED Entered STN: 11 Jul 1992
 TI Epoxy resin compositions for semiconductor sealants
 IN Nakamura, Yoshihiko; Nakamura, Masashi; Otsu, Masaaki
 PA Matsushita Electric Works, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-22
 ICS C08G059-62; H01L023-29; H01L023-31
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 37, 76

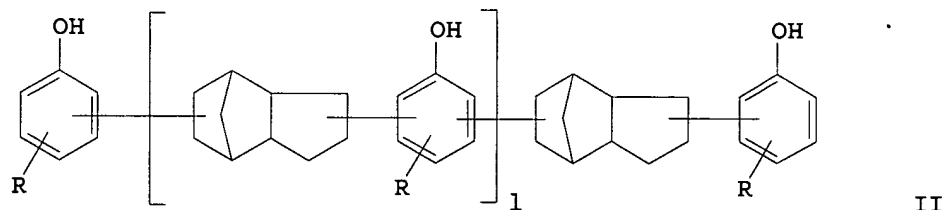
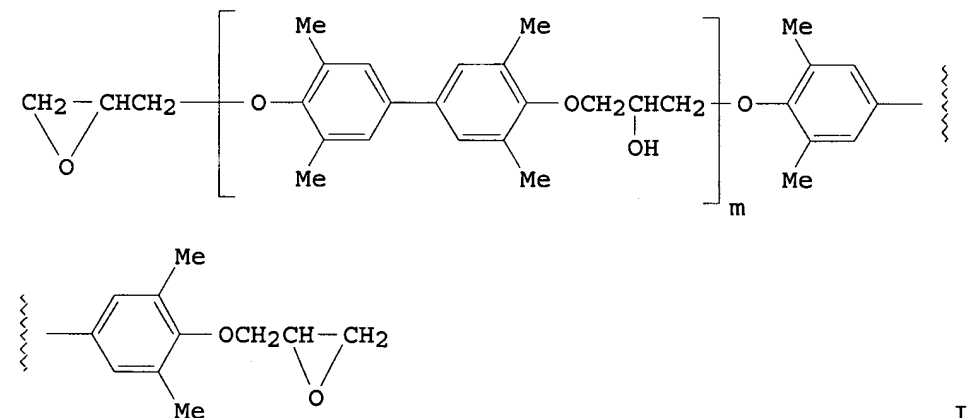
FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 03166220 | A2 | 19910718 | JP 1989-305810 | 19891125 |
| | JP 06089112 | B4 | 19941109 | | |
| PRAI | JP 1989-305810 | | 19891125 | | |

CLASS

| PATENT NO. | CLASS | PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES |
|-------------|-------|--|
| JP 03166220 | ICM | C08G059-22 |
| | ICS | C08G059-62; H01L023-29; H01L023-31 |
| | IPCI | C08G0059-22 [ICM,5]; C08G0059-62 [ICS,5]; H01L0023-29 [ICS,5]; H01L0023-31 [ICS,5] |

GI



AB Title compns. with good water and heat resistance contain epoxy resins of general formula I ($m = 0-10$) and dicyclopentadiene-phenol polymer of general formula II ($R = H$ or C_nH_{2n+1} ; $n, 1 = \geq 0$ integers). Thus, I ($m = 0$, 190 epoxy equiv, m.p. 105°) 85, II (average mol. weight 550, OH equiv 177, m.p. 110°) 75, 2-ethyl-2-

methylimidazole 1.5, mold release 2.5, carbon black 2.5, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane 2.5, γ -aminopropyltriethoxysilane 2.5, and fused SiO₂ powder 830 parts were melt-kneaded, crushed, and transfer-molded to obtain test samples showing water absorption 0.20% (85°/85% relative humidity for 72 h), lead frame adhesion strength 15.8 kg/cm², and time for crack formation in solder bath >20 s for the sample treated at 85°/85% relative humidity for 72 h.

- ST epoxy resin blend semiconductor sealant; waterproof epoxy resin blend sealant; heatproof epoxy resin blend sealant
- IT Potting compositions
(biphenyl type epoxy resin and dicyclopentadiene-phenol copolymer blends, with good water and heat resistances, for semiconductors)
- IT Heat-resistant materials
(epoxy resin and dicyclopentadiene-phenol copolymer blends, for sealing semiconductors)
- IT Plastics
RL: USES (Uses)
(epoxy resin and dicyclopentadiene-phenol copolymer blends, with good water and heat resistances, for sealing semiconductors)
- IT Epoxy resins, uses
RL: USES (Uses)
([tetramethylbiphenyl]diol-based, blends with dicyclopentadiene-phenol polymers, with good water and heat resistances, for sealing semiconductors)
- IT 125085-97-4
RL: USES (Uses)
(blends with biphenyl type epoxy resins, with good water and heat resistances, for sealing semiconductors, DC100LL)
- IT 89118-70-7, YX4000H
RL: USES (Uses)
(blends with dicyclopentadiene-phenol polymers, with good water and heat resistances, for sealing semiconductors)

DERWENT-ACC-NO: 1991-256192

DERWENT-WEEK: 199135

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsns. for sealing of semiconductor
contain bi:phenyl epoxy! resins and di:cyclopentadiene
phenol polymers

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [MATW]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0305810 (November 25, 1989)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAINIPC |
|----------------------|------------------|----------|-------|-------------|
| <u>JP 03166220 A</u> | July 18, 1991 | N/A | 000 | N/A |
| JP 94089112 B2 | November 9, 1994 | N/A | 006 | C08G 059/22 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|-----------------|----------------|-------------------|
| JP 03166220A | N/A | 1989JP-0305810 | November 25, 1989 |
| JP 94089112B2 | N/A | 1989JP0305810 | November 25, 1989 |
| JP 94089112B2 | Based on | JP 3166220 | N/A |

INT-CL (IPC): C08G059/22, C08G059/62, H01L023/29, H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03166220A

BASIC-ABSTRACT:

Epoxy resin compsns. contain essentially (A) biphenyl type epoxy resins of formula (I) and (B) dicyclopentadiene (DCP).phenol polymers of formula (II) (In (I) and (II) m = number of the repeating unit, o = 1.0; R = H or CnH2n+1; n, l = integers of at least 0).

Pref., m is 0, l is 0-15. The resin compsns. contain (A) and (B) in a ratio of number of OH gp. of (B)/number of epoxy gp. of (A) being 0.7-1.3 (0.9-1.1) and opt. other hardeners e.g. phenol novolak, cresol novolak, curing accelerators, inorganic fillers, couplers, mould releases.

USE/ADVANTAGE - The resin compsns. are used for sealing of semiconductors. The resin compsns. have low hygroscopic property and high adherence and excellent heat resistance. The packages sealed with the resin compsns. show excellent crack resistance at the time of soldering.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1,2/2

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR CONTAIN BI PHENYL
POLYEPOXIDE RESIN DI CYCLOPENTADIENE PHENOL POLYMER

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11

CPI-CODES: A05-A02; A05-C04; A08-D; A12-E04; A12-E07C; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1694U; 5014U ; 5085U ; 5205U ; 5222U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0018 0034 0035 0205 0218 0224 0231 1190 1277 1282 1311 1357
1359 1361 1377 1601 2020 2198 2211 2217 2218 2299 2302 2307 2315 2462 2493 2545
3251 2585 2600 2613 3252 2738 3279

⑫ 公開特許公報(A) 平3-166220

⑤Int. Cl. ⁵

| | |
|--------|-------|
| C 08 G | 59/22 |
| | 59/62 |
| H 01 L | 23/29 |
| | 23/31 |

識別記号

NHQ
NJR

厅内整理番号

8416-4 J
8416-4 J

④公開 平成3年(1991)7月18日

6412-5F H 01 L 23/30

R

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 半導体封止用エポキシ樹脂組成物

②特 願 平1-305810

出題 平 1 (1989)11月25日

| | | | | |
|----|----|----------|------------------|-----------|
| ②発 | 明者 | 中村善彦 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ②発 | 明者 | 中村正志 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ②発 | 明者 | 大津正明 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ⑦出 | 願人 | 松下電工株式会社 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | |
| ④代 | 理人 | 弁理士 松本武彦 | | |

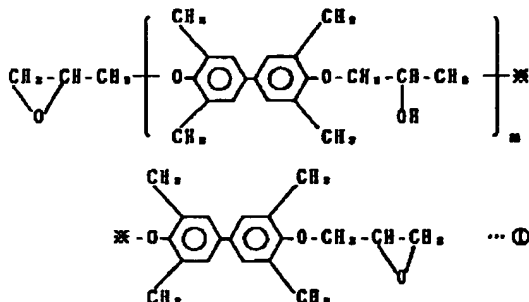
男 組 害

1. 発明の名称

半導体封止用エポキシ樹脂組成物

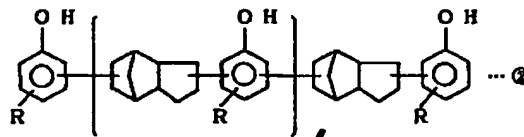
2 特許請求の範囲

1 下配一般式①：



式①中、 m は繰り返し単位の数を示す0～1.0の数

で表されるビフェニル型エポキシ樹脂(W)、および
、下記一般式②：



〔式②中、RはHまたは C_nH_{2n+1} 、nは0以上の整数、 l は0以上の整数〕

で表されるジシクロペンタジエン・フェノール重合体 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ を必須成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、樹脂封止型半導体装置を実装する時の半田付け工程において封止樹脂にクラックが発生するのが防止され、さらに、耐湿性および耐熱性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来より半導体等の電子部品を熱硬化性樹脂を用いて封止する方法がよく行われてきた。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂組成物が最も一般

的に用いられている。

このエポキシ樹脂組成物は、たとえば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族環状エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；フェノールノボラックなどの硬化剤；三級アミンやイミダゾールなどの硬化促進剤；シリカやアルミナなどの無機微粉末からなる無機質充填材；シランカップリング剤などのカップリング剤；カルナウバワックスやステアリン酸などの離型剤；カーボンブラックなどの着色剤などから構成されている。

最近では、電子部品の小型化、薄型化のため、半導体の実装方式が従来のピン挿入方式（DIP：デュアル・インライン・パッケージ等）から表面実装方式（SOP：スモール・アウトライン・パッケージ、QFP：クォッド・フラット・パッケージ等）へと移行しつつある。これらの表面実装方式の場合、半導体パッケージは、実装の際に半田浴に浸漬されるなど高温（たとえば210～270℃）で処理され、その際パッケージ全体に

高温の熱が加わる。この工程で従来の封止用樹脂で封止したパッケージは、樹脂部分にクラックが発生したり、大幅に耐湿性が低下したりするなどの問題を生じ、製品として使用できない。

半田付け工程におけるクラックの発生は、後硬化してから実装工程の間までに吸湿された水分が半田付け加熱時に爆発的に水蒸気化し、膨張することに起因するといわれている。その対策として、後硬化したパッケージを完全に乾燥し、密封した容器に収納して出荷する方法が用いられている。

また、封止用樹脂の改良も種々検討されている。たとえば、特開昭64-87616号公報、特開平1-108255号公報などには、エポキシ樹脂としてビフェニル型エポキシ樹脂を用い、硬化剤として一般の硬化剤を用いた封止樹脂が提案されている。また、特開昭62-184020号公報、特開昭62-104830号公報などには、硬化剤としてジシクロペンタジエン・フェノール重合体を用い、一般のエポキシ樹脂を用いた封

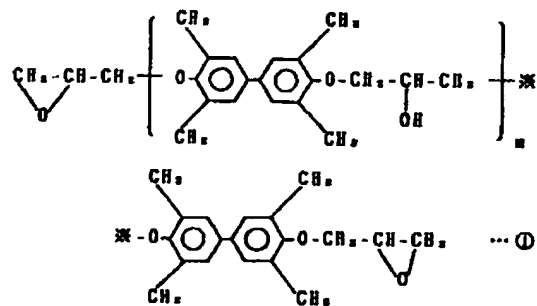
止樹脂が提案されている。しかし、これらの公報で提案されている樹脂では未だ十分な効果が得られておらず、改良の余地があった。

乾燥パッケージを容器に封入する方法は、製造工程および製品の取扱作業が煩雑になるという欠点がある。従って、表面実装化技術の伸展に対応した封止用樹脂の開発が望まれているのが現状である。

この発明は、上述の半田付け工程など高温にさらされたときにクラックが発生しにくく、これにより表面実装ができる樹脂封止半導体装置を可能にするような半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供することを課題とする。

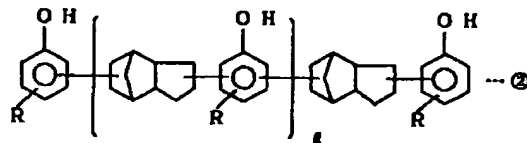
（課題を解決するための手段）

上記課題を解決するために、この発明にかかる半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、下記一般式①：



〔式①中、 m は繰り返し単位
の数を示す0～1.0の数〕

で表されるビフェニル型エポキシ樹脂Ⅳ、および、下記一般式②：



〔式②中、 R はHまたは C_6H_5 、 n
は0以上の整数、 k は0以上の整数〕

で表されるジシクロペンタジエン・フェノール重合体Ⅴを必須成分とする。

この発明にかかる半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、上記特定のビフェニル型エポキシ樹脂Ⅳおよびジシクロペンタジエン・フェノール重合体を必須成分として含有するので、吸湿率を低減することができ、実装時の温度で高強度を維持することができ、さらに、半導体装置（たとえば、半導体チップなど）およびリードフレームとの密着強度を向上できる。このため、実装時の半田付け工程などにおける耐クラック性を大幅に向上させることが可能になった。

この発明の半導体封止用樹脂組成物の必須成分の1つである上記エポキシ樹脂Ⅳは、剛直なビフェニル骨格を持つため、低弾性率であって、熱時強度に優れている。さらに、フェニル骨格に疎水性のメチル基を有するために、吸湿性が小さくなるという特徴を持つ。上記一般式（構造式）Ⅳ中の繰り返し単位数 m は0～1.0の範囲であることが必要であり、この範囲内で有効な耐熱性を示す。望ましくは m は0が良い。 m が大きくなると、耐熱性の指標である T_g （ガラス転移温度）が低

下し、高温時強度も低下する。

もう一方の必須成分である上記ジシクロペンタジエン・フェノール重合体（ジシクロペンタジエンとフェノールの重合体）Ⅴは硬化剤であり、上記一般式Ⅵで表されるものである。このような硬化剤を必須成分とすることにより、硬化物の吸湿性が極めて小さくなり、その上一般のフェノールノボラック硬化剤と同等の耐熱性を持つ。一般式Ⅵ中の繰り返し単位数 n は、0以上の整数であればよく、有効な耐熱性および／または吸湿性を示すと言う点からは、0～15の範囲が好ましく、0～5.0がさらに好ましい。また、一般式Ⅵ中の R は、 H または1価の炭化水素基であり、同炭化水素基の炭素数は特に限定されない。

以上のビフェニル型エポキシ樹脂Ⅳとジシクロペンタジエン・フェノール重合体Ⅴとを必須成分として含んだエポキシ樹脂組成物を封止材用の樹脂として用いる。上記ⅣおよびⅤのうちのいずれか一方を必須成分として欠いた場合、半田付け時の耐クラック性の大幅な向上は期待できない。

この発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、上記の必須成分以外にも、必要に応じて適当な硬化促進剤、無機充填材、カップリング剤、離型剤、着色剤などを加えることができる。硬化促進剤としては、たとえば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類；トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類（リン系硬化促進剤）；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボ

レート、 N -メチルモルホリントトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等がある。無機充填材としては、たとえば、シリカやアルミナなど通常の樹脂封止材に用いられるものが挙げられる。カップリング剤としては、たとえば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤が挙げられる。離型剤としては、たとえば、カルナウバワックス、ステアリン酸、モンタン酸などがあり、着色剤としては、たとえば、カーボンブラックなどがある。しかし、ここに例示したものに限定されない。

この発明において、上記ビフェニル型エポキシ樹脂Ⅳを必須成分として含んでいれば、エポキシ樹脂Ⅳ以外のエポキシ樹脂を併用しても良い。たとえば、一般に使用されているフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂を、この発明の効果を阻害しない範囲で適宜何種類でもエポキシ樹脂Ⅳと併用することができる。また、硬化

剤についても、上記ジシクロペンタジエン・フェノール重合体(4)を必須成分として含んでいれば、(4)以外の硬化剤を併用しても良い。このような(4)以外の硬化剤としては、たとえば、一般に使用されているフェノールノボラック、クレゾールノボラック等がある。

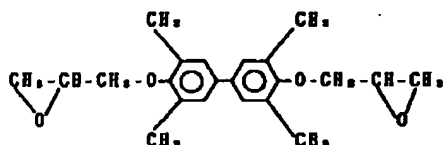
なお、ビフェニル型エポキシ樹脂(4)とジシクロペンタジエン・フェノール重合体(4)との当量比は、特に限定はないが、(4)の水酸基数/(4)のエポキシ基数 = 0.7 ~ 1.3 が望ましく、さらに、0.9 ~ 1.1 が望ましい。また、他のエポキシ樹脂、硬化剤を併用する時は、硬化剤の全水酸基数/エポキシ樹脂の全エポキシ基数が 0.7 ~ 1.3 が望ましく、0.9 ~ 1.1 がさらに望ましい。

〔作 用〕

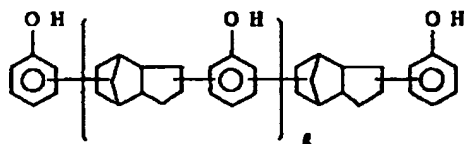
この発明によれば、ビフェニル型エポキシ樹脂(4)とジシクロペンタジエン・フェノール重合体(4)とを用いるので、耐リフロー性（半田付け時の耐クラック性）の良好な耐湿性・耐熱性の優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物が得られる。

—実施例 1—

ビフェニル型エポキシ樹脂(4)として構造式：



で示され、エポキシ当量 190、融点 105℃のエポキシ樹脂「YX4000H」（油化シェルエポキシ株式会社の商品名）を用いた。ジシクロペンタジエン・フェノール重合体(4)として構造式：



で示され、平均分子量 550、OH 当量 177、融点 110℃のフェノール系硬化剤「DC100LL」（山陽国策パルプ株式会社の商品名）を用いた。

第 1 表に示した原材料を同表に示す重量部で配合し、加熱ロールを使用して混練温度 70 ~ 120

℃のエポキシ樹脂は、疎水性のメチル基を有する剛直なビフェニル骨格により、低吸湿、高耐熱さらに低弾性率の特徴を発揮する。

また、(4)のジシクロペンタジエン・フェノール重合体の硬化剤は、その構造中にジシクロペンタジエン骨格を有するため、極めて低吸湿で、さらにリードフレーム、半導体装置等との密着性を高めるものと推察される。

したがって、この発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で封止したパッケージは、半田付け時に発生するパッケージクラック等の原因の 1 つである水分の侵入を少なくし、さらに低弾性率かつ高密度性であるため、リードフレームや半導体装置と封止樹脂の界面剥離をおさえ、また、高温時の強度が高いため、実装時の水蒸気圧に耐えるものと推察される。

〔実施例〕

以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

0℃で約 8 分間の条件で混練した。その後、約 5 mmφに粉碎し、半導体封止用エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂成形材料）を作製した。

—実施例 2、3 および比較例 1 ~ 3—

第 1 表に示した原材料を同表に示す重量部で実施例 1 と同様に配合して混練を行い、粉碎して半導体封止用エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂成形材料）を作製した。

(4)以外のエポキシ樹脂として、エポキシ当量 195、融点 70℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ESC N195XL」（住友化学工業株式会社の商品名）を用いた。

(4)以外の硬化剤として、OH 当量 104、融点 82℃のフェノールノボラック「タマノール 752」（荒川化学工業株式会社の商品名）を用いた。

上記実施例および比較例で得られた成形材料をトランスファー成形機にて 170 ~ 175℃で 90 秒間成形し、175℃で 6 時間後硬化し、下記の吸湿率、耐半田クラック性の各評価用サンプル

を得た。リードフレーム密着強度の評価用サンプルは、下記のやり方で得た。各種特性は、次に示す方法により測定、評価し、結果を第1表に示した。

(1) 吸湿率

60mmφ、2.0mm厚の円板を成形し、85℃、85%RHで72時間吸湿させ、重量変化より吸湿率を求めた。

(2) リードフレーム密着強度

第1図に示す治具を用いて低圧(5~6kg/cm²)で175℃で成形し、175℃で6時間後硬化し、円柱(a=φ12mm、b=7mm厚み)の成形品3を42アロイ板2上に得た。第1図中、1は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂製スベータである。第2図に示す万能引張試験器を用いて、前記42アロイ板2と成形品3との剪断強度をオートグラフで測定した。第2図中、第1図と同じものには同じ番号を付しており、4は上部引張治具、5は下部チャックである。42アロイ板2と成形品3の接触面積は、(0.6cm)²≈1.13cm²であ

った。

(3) 吸湿後の耐半田クラック性

7.6mm×7.6mm×0.4mm厚の半導体素子をダイパッド寸法8.2mm×8.2mmの42アロイリードフレームに銀ペーストで実装し、外形寸法19mm×15mm×厚み1.8mmの60ピンフラットパッケージ型IC金型にて成形し、その後、85℃、85%RHで72時間吸湿した後、260℃の半田槽に浸漬した。このときのパッケージクラック発生時間を秒数で求めた。

第 1 表

| | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---|-----------------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 半 導 体 封 止 用 エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物 の 配 合 (部) | エポキシ樹脂 | ビフェニル型エポキシ樹脂(A) | 85 | 70 | 58 | — | 135 | — |
| | | (A)以外のエポキシ樹脂 | — | — | 25 | 85 | — | 79 |
| | フェノール系硬化剤 | ジシクロペンタジエン・フェノール重合体(B) | 75 | 65 | 78 | 65 | — | — |
| | | (B)以外の硬化剤 | — | — | — | — | 75 | 36 |
| | 2-エチル-2-メチルイミダゾール | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | モンタン酸型硬化剤 | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | カーボンブラック | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | γ-アミノプロピルトリエトキシシラン | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | 溶融シリカ微粉末 | | 830 | 855 | 830 | 855 | 855 | 380 |
| 特 性 | 吸 湿 率 (%) | | 0.20 | 0.17 | 0.20 | 0.28 | 0.33 | 0.40 |
| | リードフレーム密着強度 (kg/cm ²) | | 15.8 | 12.1 | 13.3 | 5.5 | 1.3 | 0.1 |
| | 吸湿後の耐半田クラック性 (秒) | | 20以上 | 20以上 | 20以上 | 5.5 | 5.5 | 4.5 |

第1表より明らかなように、実施例1、2および3は、比較例1、2および3に比べて、吸湿が低く、かつ、リードフレーム密着強度が高いため、吸湿後の耐半田クラック性が格段に優れる。

〔発明の効果〕

この発明にかかる半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、以上に述べたように、上記特定のビフェニル型エポキシ樹脂(Ⅳ)およびジシクロペンタジエン・フェノール重合体(Ⅴ)を必須成分として含有するので、従来の封止樹脂に比較して低吸湿性および高密着性を有する。このため、吸湿後の耐半田クラック性に優れており、その工業的価値は大きい。

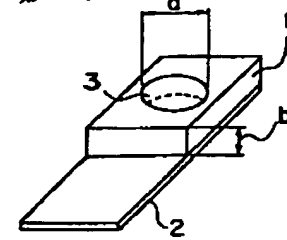
4. 図面の簡単な説明

第1図は、密着強度の評価に用いた治具の斜視図、第2図は、密着強度の評価方法を表す側面図である。

3…半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物である成形品

代理人 弁理士 松 本 武 彦

第1図



第2図

